

⑤1

Int. Cl.:

. C 09 b

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.:

22 a, 1/00

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 1936 462

Aktenzeichen: P 19 36 462.6

Anmeldetag: 17. Juli 1969

Offenlegungstag: 12. März 1970

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: 26. Juli 1968

③3

Land: Schweiz

③1

Aktenzeichen: 11234-68

⑤4

Bezeichnung: Anthrachinonfarbstoffe, ihre Herstellung und ihre Verwendung

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Ciba AG, Basel (Schweiz)

Vertreter:

Redies, Dr.-Ing. Dr. jur. Franz;  
Redies, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Bernd; Türk, Dr. Dietmar;  
Gille, Dipl.-Ing. Christian; Patentanwälte, 4000 Düsseldorf-Benrath

⑦2

Als Erfinder benannt: Peter, Dr. Richard; Angliker, Dr. Hans-Jörg; Casa, Angelo Della;  
Basel (Schweiz)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1936462

Best Available Copy

② 2.70 009 811 1479

24/100

Case 6532/E

Deutschland

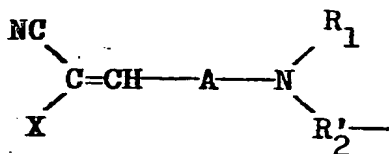
Anthrachinonfarbstoffe, ihre Herstellung und ihre Verwendung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue, vorzugsweise sulfogruppenfreie Farbstoffe, in welchen der Rest eines anthrachinoiden Farbstoffes mit einem Rest eines Styrylfarbstoffes verknüpft ist.

Der Rest des Styrylfarbstoffes kann entweder über eine an die Doppelbindung der Styrylgruppierung gebundene negative Gruppe, wie z.B. eine Sulfonamidgruppe oder eine Carboxylestergruppe, mit dem Rest des anthrachinoiden Farb-

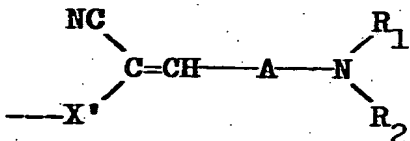
**009811/1479**

stoffes verbunden sein, oder aber vorzugsweise über eine am para-ständigen Stickstoffatom des Styrylrestes befindliche Alkylgruppe, welche beliebige Substituenten tragen kann. Besonders bevorzugt sind daher die Anthrachinonfarbstoffe, welche einen Styrylrest der Formel



enthalten, worin  $\text{R}_1$  einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest,  $\text{R}'_2$  einen gegebenenfalls substituierten Alkylenrest, A einen gegebenenfalls substituierten para-Phenylrest und X einen negativen Substituenten, z.B. eine Cyan-, Carbalkoxy-, Carbamido- oder Arylsulfonylgruppe bedeuten.

Eine weitere bevorzugte Klasse der neuen Farbstoffe stellen Anthrachinonfarbstoffe dar, welche einen Rest der Formel



enthalten, worin A und  $\text{R}_1$  die gleiche Bedeutung wie oben haben,  $\text{R}_2$  die gleiche Bedeutung wie  $\text{R}_1$  hat, wobei die Reste  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  gleich oder verschieden voneinander sein können, und  $\text{X}'$  ist ein durch eine  $-\text{SO}_2-$  oder  $-\text{CO}-$ Brücke mit dem Rest des Styrylfarbstoffes verbundener Rest, wie ein  $-\text{SO}_2$ -arylen-,  $-\text{SO}_2$ -N-(alkyl)-alkylen-,  $-\text{CO}$ -N-(Alkyl)-alkylen- oder  $-\text{CO}$ -O-Alkylenrest, worin die Worte Alk und Alkylen für gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylreste mit einer bzw.

009811/1479

Best Available Copy

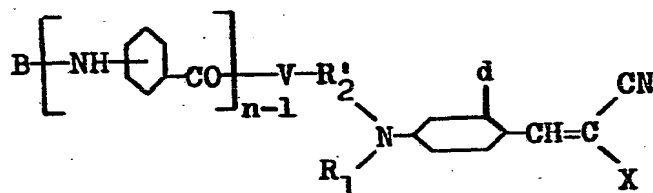
zwei freien Valenzen stehen.

Die Anthrachinoiden Reste können Anthrachinonreste sein, die entweder (1) in  $\alpha$ -Stellung oder (2) in  $\beta$ -Stellung mit den Styrylfarbstoffresten verbunden sind.

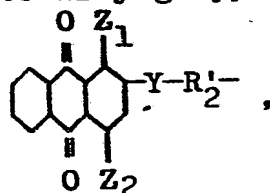
In  $\alpha$ -Stellung substituierte Anthrachinone weisen z.B. eine substituierte Aminogruppe oder Aminophenylaminogruppe auf, welche den Rest eines Styrylfarbstoffes trägt.

In  $\beta$ -Stellung substituierte Anthrachinone weisen an der Verknüpfungsstelle z.B. Sulfonyloxy- oder Carbonyloxyreste auf, die sich von den entsprechenden Anthrachinonsulfon- oder -carbonsäuren ableiten.

Von Interesse sind die Farbstoffe der Formel



worin V eine Oxy- oder Iminogruppe,  $R_1$  eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe oder einen Rest der Formel

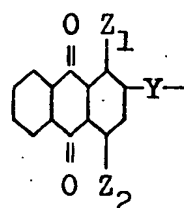


$R_2$  eine gegebenenfalls substituierte Alkylengruppe, Y eine  $-SO_2-$  oder vorzugsweise eine  $-CO-$ Gruppe, n=1 oder 2, c und d je ein Wasserstoff- oder Chloratom, eine Methyl-, Aethyl-, Methoxy-, Aethoxy-, X eine Carbalkylgruppe, eine Carbonamidgruppe, eine Arylsulfonyl oder eine Cyangruppe, B einen Rest der Formeln

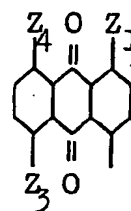
009811/1479

ORIGINAL INSPECTED

Best Available Co.



oder

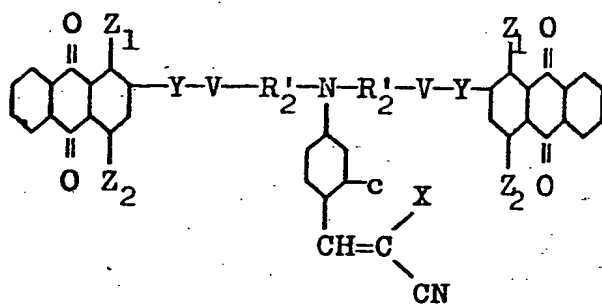
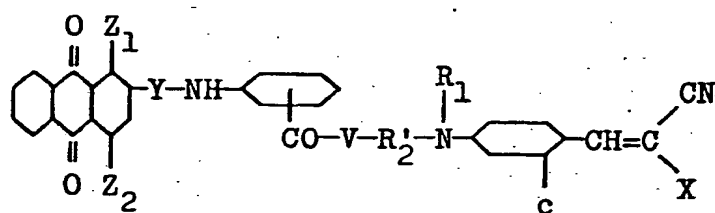
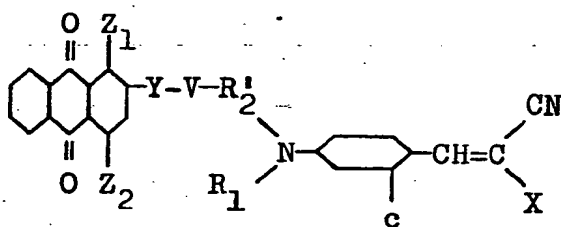


$Z_1$  eine gegebenenfalls alkylierte Amino- oder eine Hydroxylgruppe,

$Z_2$  eine gegebenenfalls alkylierte Amino- oder eine Nitrogruppe oder ein Bromatom,

$Z_3$  und  $Z_4$  je eine Nitro- oder Hydroxygruppe oder eine gegebenenfalls alkylierte Aminogruppe bedeuten.

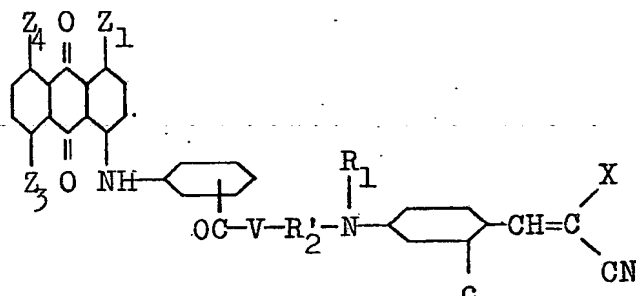
Von besonderem Interesse sind z.B. die Farbstoffe der Formeln



009811/1479

Best Available Copy

und



Die Gruppe  $R_1$  und  $R_2$  stehen für niedere, d.h. 1 bis 4, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppen, wie Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- oder n-Butylgruppen, die in üblicher Weise substituiert sein können, wie Arylalkylreste, z.B. Benzyl-, oder  $\beta$ -Phenäthylreste, halogenierte Alkylgruppen, wie  $\beta$ -Chloräthyl-,  $\beta,\beta,\beta$ -Trifluoräthyl-,  $\beta,\gamma$ -Dichlorpropyl-,  $\beta$ -Cyanäthyl-,  $\beta$ -Cyanäthoxyäthyl-, Alkoxyalkyl-, wie  $\beta$ -Methoxyäthyl-,  $\beta$ -Äthoxyäthyl- oder  $\delta$ -Methoxybutyl-, Glycidyl-, Hydroxyalkyl-, wie  $\beta$ -Hydroxyäthyl-,  $\beta,\gamma$ -Dihydroxpropyl-, Nitroalkyl-, wie  $\beta$ -Nitroäthyl-, Carbalkoxy-, wie  $\beta$ -Carbo(methoxy-, äthoxy-, oder propoxy)-äthyl- (wobei die endständige Alkylgruppe in  $\omega$ -Stellung Cyano-, Carbalkoxy- und/ Acyloxygruppen tragen kann),  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Carbo(methoxy oder äthoxy)propyl-, Acylaminoalkyl-, wie  $\beta$ -(Acetyl- oder Formyl)-amino-

009811/1479

Best Available Copy

äthyl-, Acyloxyalkyl-, wie  $\beta$ -Acetyloxyäthyl-,  $\beta$ -Propionyloxy-äthyl-,  $\beta$ -Butyryloxyalkyl-,  $\beta, \gamma$ -Diacetoxypentyl-,  $\gamma$ -Acetylaminopentyl-,  $\gamma$ -Propionylaminopentyl-,  $\beta$ -(Alkyl- oder Aryl)-sulfonylalkyl-, wie  $\beta$ -Methansulfonyläthyl-,  $\beta$ -Aethansulfonyläthyl-,  $\beta$ -(p-Chlorbenzol-sulfonyl)-äthyl-, Alkyl- oder Arylcarbamoyloxyalkyl-, wie  $\beta$ -Methyl-carbamoyloxyäthyl- und  $\beta$ -Phenylcarbamoyloxyäthyl-, Alkyloxycarbonyloxyalkyl-, wie  $\beta$ -(Methoxy-, Aethoxy- oder Isopropoxy)-carbonyloxyäthyl-,  $\gamma$ -Acetamidopentyl-,  $\beta$ -(p-Nitrophenoxy)-äthyl-,  $\beta$ -(p-Hydroxyphenoxy)-äthyl-,  $\beta$ -( $\beta'$ -Acetyläthoxycarbonyl)-äthyl-,  $\beta$ -[( $\beta'$ -Cyano-, Hydroxy-, Methoxy- oder Acetoxy)-äthoxycarbonyl]-äthyl-, Cyanalkoxyalkyl-,  $\beta$ -Carboxyäthyl-,  $\beta$ -Acetyläthyl-,  $\gamma$ -Aminopentyl-,  $\beta$ -Diäthyl-aminoäthyl-,  $\beta$ -Cyanacetoxyäthyl-, und  $\beta$ -Benzoyl- oder  $\beta$ -(p-alkoxy- oder phenoxy-benzoyl)-oxyäthyl-Gruppen.

Die Gruppe  $R_1$  enthält im allgemeinen nicht mehr als 18 Kohlenstoffatome.

Die Gruppe  $R_2'$  ist ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, welcher auch Substituenten, wie Hydroxyl- oder Acyloxygruppen aufweisen kann.

Die neuen Farbstoffe werden erhalten, indem man ein reaktionsfähiges Anthrachinonderivat mit einem reaktionsfähigen Styrylfarbstoff kondensiert, und gegebenenfalls mit faserreaktiven Acylierungsmitteln acyliert.

Vorzugsweise wählt man Reaktionspartner aus, von denen der eine eine labile negative Gruppe besitzt und der andere eine substituierbare nucleophile Gruppe, z.B. Hydroxy-, Mercapto-

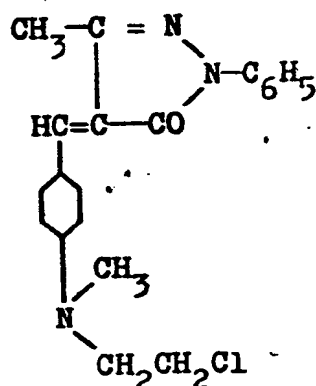
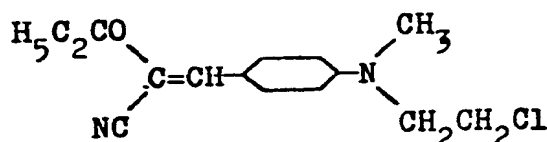
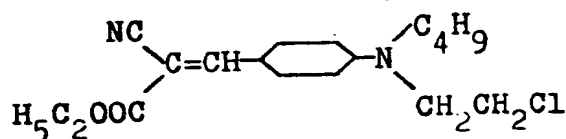
009811/1479

COPY  
Best Available Copy ORIGINAL INSPECTED

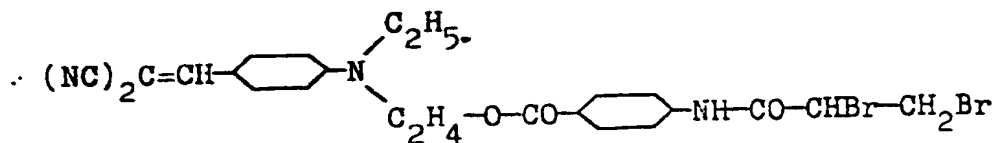
oder Aminogruppe enthält. Es kommen jedoch auch andere Reaktionen an aktive Doppelbindungen in Frage.

A. Ausgangsverbindungen der Styrylreihe.

I. Reaktionsfähige Styrylfarbstoffe, die einen negativen labilen Rest aufweisen sind z.B. die Styrylfarbstoffe der Formeln



und



(beschrieben in der Schweizerischen Patentanmeldung G.Nr. 6350/68 - Case 6448).

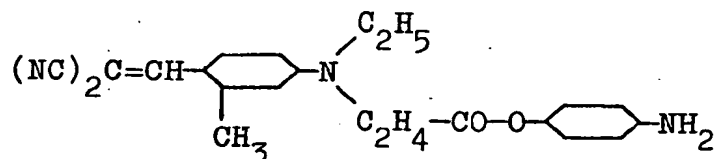
009811/1479

COPY

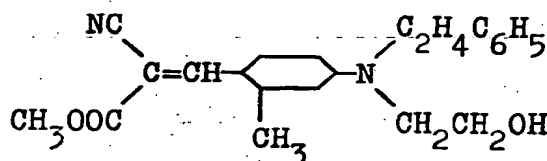
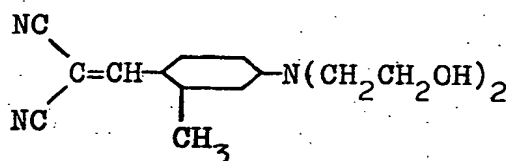
Best Available Copy



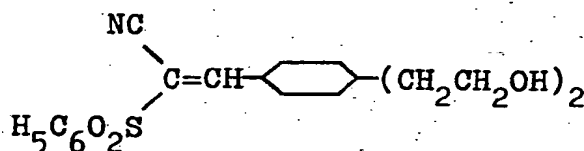
II. Reaktionsfähige Styrylfarbstoffe, die einen nucleophilen substituierbaren Rest aufweisen sind z.B. die Farbstoffe der Formeln



(beschrieben in der schweizerischen Patentanmeldung  
G.Nr. 6350/68 - Case 6448)



und



Die Styrylfarbstoffe lassen sich in üblicher Weise durch Vilsmeier-Reaktion aus Dialkyl-anilinen und Kondensation der intermediär entstehenden  $\gamma$ -Formylaniline mit methylenaktiven Verbindungen herstellen.

Zur Umsetzung geeignete Methylenaktive Verbindungen der Formel

$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{X}$  sind z.B

009811/1479

Best Available Copy

Malonsäuredinitril,  
Cyanessigsäuremethylester,  
Cyanessigsäureäthylester,  
Cyanessigsäurebutylester,  
Cyanacetamid,  
Cyanacetdimethylamid,  
Cyanacetmethylamid,  
Methylsulfonylacetonitril,  
Phenylsulfonylacetonitril und p-Toluylsulfonylacetonitril.

B. Ausgangsverbindungen der Anthrachinonreihe.

I. Ausgangsverbindungen, die eine labile negative Gruppe  
(Abgangsgruppe) aufweisen.

1. Anthrachinonverbindungen, die einen  $\alpha$ -ständigen, negativen austauschbaren Substituenten aufweisen sind z.B.:  
1-Halogen-anthrachinone, vorzugsweise 1-Brom- oder 1-Chlor-anthrachinon wie,  
1-Brom-4-methoxy-anthrachinon,  
1-Brom-3-phenyloxy-4-amino-anthrachinon,  
1-Amino-4-brom-anthrachinon-2-carbonsäure-N,N-dimethylamid,  
1-Amino-4-chlor-2-methoxycarbonyl-anthrachinon,  
1-Amino-4-brom-2-methoxycarbonyl-anthrachinon,  
sowie aktive Halogenatome enthaltende Anthrachinone, wie  
1-Hydroxy-4-(3-chlorcarbonylphenyl)-amino-anthrachinon und  
1-Amino-2-brom-4-(3'-nitro-4'-chlor-phenylsulfonyl)-amino-anthrachinon. 009811/1479

Best Available Copy

Eine weitere Gruppe von Ausgangsstoffen stellen die 1-Nitroanthrachinone dar, welche mit Styrylfarbstoffen, die eine primäre Aminogruppe aufweisen, in bekannter Weise unter Ersatz der Nitrogruppe durch die Aminogruppe umgesetzt werden können, wie z.B. 1,5-Dihydroxy-4,8-dinitro-anthrachinon. Ausserdem sind hier diejenigen  $\alpha$ -Hydroxyanthrachinone zu erwähnen, die in Gegenwart von Reduktionsmitteln Hydroxylgruppen gegen Aminreste austauschen, insbesondere das 1,4-Dihydroxy-anthrachinon, dessen Hydroxylgruppen hier als negative Reste betrachtet werden können.

Ferner sind Anthrachinonderivate zu erwähnen, die in  $\alpha$ -Stellung eine oder mehrere faserreaktive Gruppen aufweisen, wie z.B.:

1-[4'-(4"-chlor-6"-methoxy-1",3",5"-triazinyl-2"-amino)-anilino]-anthrachinon,

1,4-Bis-( $\gamma$ -chlor- $\beta$ -hydroxy-propylamino)-anthrachinon,

1- $\beta$ -Hydroxyäthyl-amino-4-( $\gamma$ -chlor- $\beta$ -hydroxy-propylamino)-anthrachinon,

1-Methylamino-4-( $\gamma$ -chlor- $\beta$ -hydroxy-propyl)-amino-anthrachinon,

1-( $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -hydroxy-propyl)-amino-4-(4'-methylcyclohexyl-amino)-anthrachinon,

1-Methylamino-4-[2'-chlor-4'-bis-(hydroxyäthyl)-amino-1',3',5'-triazinylamino]-anthrachinon,

1-Methylamino-4-(2'-bromäthylamino)-anthrachinon,

1,4-Bis-( $\gamma$ -brompropylamino)-anthrachinon,

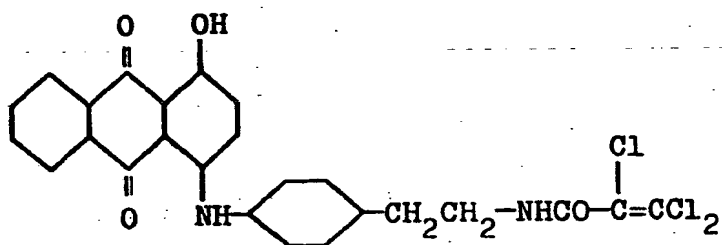
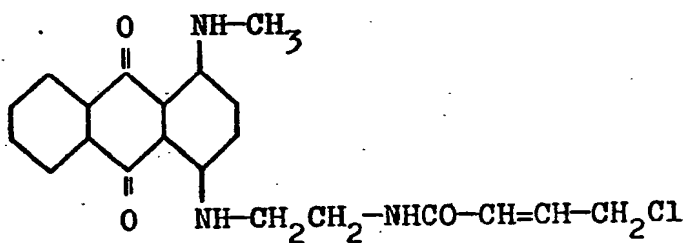
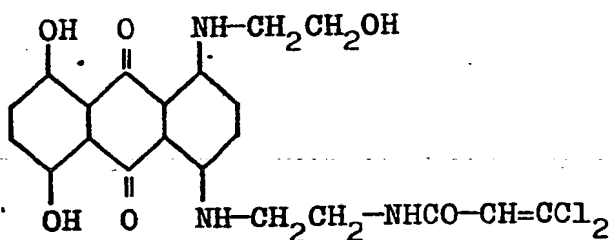
1-Amino-4-(3'-chloracetyl-anilino)-anthrachinon

009811/1479

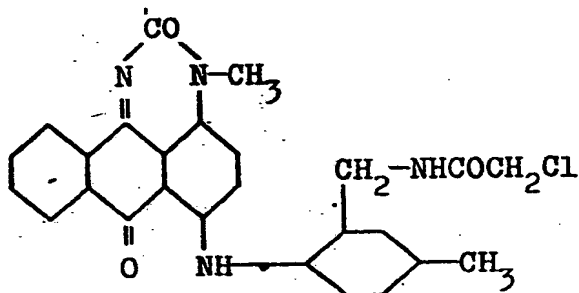
Best Available Copy

ORIGINAL INSPECTED

und die Farbstoffe der Formeln



und



Best Available Copy

009811/1479

ORIGINAL INSPECTED

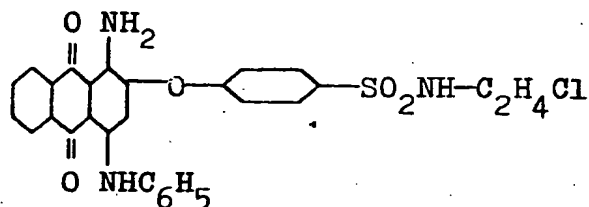
2. Anthrachinoide Ausgangsfarbstoffe mit labilen negativen Gruppen, die in  $\beta$ -Stellung gebunden sind, stellen die folgenden Verbindungen dar:

1-Amino-4-nitro-anthrachinon-2-carbonsäurechlorid,

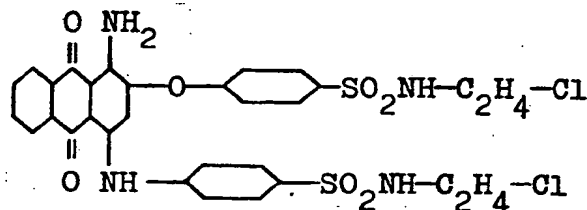
1-Amino-4-[4'-carbonamidophenyl]-aminoanthrachinon-2-carbonsäurechlorid,

1,4-Dihydroxy-2-chlormethylphenylmercapto-anthrachinon,

sowie die Verbindungen der Formeln:



und



009811/1479

Best Available Copy

II. Anthrachinonfarbstoffe mit nucleophilen substituier-  
baren Gruppen sind z.B.:

1-Amino-anthrachinon,  
2-Aminoanthrachinon,  
1-Amino-5-chlor-8-hydroxy-anthrachinon,  
1-Amino-2-brom-anthrachinon,  
1-Amino-5-hydroxy-6,8-dichloranthrachinon,  
1-Amino-5,8-dichlor-anthrachinon,  
1-Amino-5-nitro-anthrachinon,  
1-Amino-5-chlor-8-methoxy-anthrachinon,  
1-Amino-7-chlor-anthrachinon,  
1-Amino-6-chlor-anthrachinon,  
1-Amino-6- oder -7-fluor-anthrachinon,  
1-Amino-6- oder -7-brom-anthrachinon,  
1-Amino-6,7-dichlor-anthrachinon,  
1-Amino-6,7-difluor-anthrachinon,  
1-Amino-2-( $\beta$ -hydroxyäthyloxy)-4-hydroxy-anthrachinon,  
1-Amino-2-brom-anthrachinon,  
1-Amino-2-methyl-anthrachinon,  
1-( $\beta$ -Aminoäthylamino)-4-acetylamino-anthrachinon,  
1-( $\beta$ -Aminoäthylamino)-anthrachinon,  
1-Acetylamino-4-hydroxy-anthrachinon,  
1-Amino-4-hydroxy-anthrachinon,  
1-Amino-4-chlor-anthrachinon,  
1-Amino-4-guanidino-anthrachinon,

009811/1479

Best Available Copy

1-Amino-4-( $\beta$ -hydroxyäthylamino)-anthrachinon,  
1-Amino-2,4-dibrom-anthrachinon,  
1-(2-Hydroxyäthylamino)-anthrachinon,  
1-Amino-2-isopropylmercapto-anthrachinon,  
1-Amino-2-methoxy-4-hydroxy-anthrachinon,  
1,2-Diaminoanthrachinon,  
1-Hydroxyanthrachinon,  
2-Hydroxyanthrachinon,  
1,2-Dihydroxyanthrachinon,  
1,4-Dihydroxy-anthrachinon,  
1,8-Dihydroxy-anthrachinon,  
1,2,4-Trihydroxy-anthrachinon,  
2,6-Dihydroxy-anthrachinon,  
1,2,5,8-Tetrahydroxy-anthrachinon,  
1,2,4,5,6,8-Hexa-hydroxyanthrachinon,  
1-Hydroxy-4-acetylamino-anthrachinon,  
1,4-Diamino-anthrachinon,  
1,4-Diamino-2-cyano-anthrachinon,  
1,4-Diamino-2-methoxy-anthrachinon,  
1,4-Diamino-2-carbamoyl-anthrachinon,  
1,4-Diamino-5-nitro-anthrachinon,  
1,4-Diamino-2,3-dimethoxy-anthrachinon,  
1,4-Diamino-2,3-dicyan-anthrachinon,  
1,4-Bis-(p-amino-anilino)-5-hydroxy-anthrachinon,  
1,4-Bis-(p-amino-anilino)-5,8-dihydroxy-anthrachinon,

009811/1479

Best Available Copy

ORIGINAL INSPECTED

1,4-Bis-(p-amino-anilino)-anthrachinon,  
1,5-Bis-(p-amino-anilino)-2-methyl-anthrachinon,  
1,5-Bis-(p-amino-anilino)-4,8-dihydroxy-anthrachinon,  
1,5-Bis-(p-amino-anilino)-2-( $\beta$ -hydroxyäthylmercapto)-  
anthrachinon,  
1,5-Bis-( $\beta$ -hydroxyäthylamino)-anthrachinon,  
1,4-Dihydroxy-2-( $\beta'$ -hydroxyäthyl- $\beta$ -oxyäthyl)-anthrachinon,  
1,4-Dihydroxy-2-( $\beta'$ -hydroxyäthyl- $\beta$ -mercaptoäthyl)-  
anthrachinon,  
1,4-Dihydroxy-2-( $\beta''$ -hydroxyäthyl- $\beta'$ -oxyäthyl- $\beta$ -oxyäthyl)-  
anthrachinon.  
1,6-Diamino-anthrachinon,  
1,8-Diamino-anthrachinon,  
1,8-Diamino-2-methyl-anthrachinon,  
1-Methylamino-2-isopropylmercapto-anthrachinon,  
1-Methylamino-4-butylaminoanthrachinon,  
1-Anilino-2-chlor-4-amino-anthrachinon,  
1-Methylamino-4-(p-amino-anilino)-anthrachinon,  
1-Methylamino-anthrachinon,  
1,4,5-Triamino-anthrachinon,  
1,4,5-Trihydroxy-anthrachinon,  
1,4,5,8-Tetraamino-anthrachinon,  
1,4,5,8-Tetrahydroxy-anthrachinon,  
1-Amino- oder -hydroxy(-4-methoxy-, äthoxy-, propoxy-,

009811/1479

ORIGINAL INSPECTED

Best Available Copy

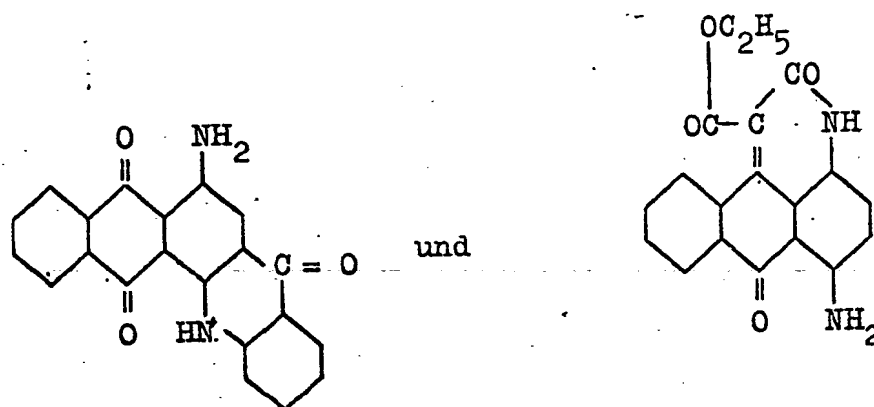


1-butoxy- oder cyclohexyloxy)-anthrachinon  
1-(Amino- oder hydroxy)-4- oder -5-[2',3' oder 4'-(chlor-,  
fluor-, brom-, methyl-, methoxy-,  $\beta$ -methoxyäthyl-, cyan-  
oder trifluormethyl)-phenylamino]-anthrachinon,  
1-(Amino- oder hydroxy)-4- oder -5-[2',3' oder 4'-(chlor-  
fluor-, brom-, methyl-, methoxy- oder äthyl-)-benzoylamino]-  
anthrachinon,  
1-(Amino- oder hydroxy)-4- oder -5-(Methyl-, äthyl-, n- oder  
isopropyl-, n-, iso- oder tertiär-butyl-,  $\beta$ -methoxyäthyl-,  
 $\beta$ -cyanäthyl- oder chlormethyl)-carbonylamino-anthrachinon,  
1-(Amino- oder hydroxy)-4- oder -5-(methyl-, äthyl-, Propyl-,  
 $\beta$ -methoxy-äthyl- oder  $\beta$ -cyanäthyl)-amino-anthrachinon,  
1,5-Diamino-4,8-dihydroxy-2-( $\beta$ -hydroxyäthylmercapto)-  
anthrachinon,  
1-Amino-4-cyclohexylamino-2-anthrachinoncarboxamid,  
1,4-Diamino-2,3-anthrachinon-dicarboximid,  
1-Hydroxy-4-amino-2,3-anthrachinon-dicarboximid,  
1,4-Diamino-anthrachinon-2,3-dicarbonensäure- $\beta$ -hydroxyäthylimid,  
4- oder 5-Amino-1,9-isothiazolanthron,  
4- oder 5-Amino-1,9-anthrapyrimidin,  
4- oder 5-Amino-pyrazolanthron,  
2- oder 3-Amino-benzanthron,  
und die Farbstoff der Formeln

009811/1479

ORIGINAL INSPECTED

Best Available Copy



Vertreter des in 1,4,5,8-Stellung substituierten 2- oder 3-Phenyl-anthrachinons sind.

1,5-Dihydroxy-4,8-diamino-2- oder -3-(3'-methoxy-4'-hydroxyphenyl)-anthrachinon,

1,5-Dihydroxy-4,8-diamino-2- oder -3-(4'-hydroxyphenyl)-anthrachinon,

1,5-Dihydroxy-4,8-diamino-2- oder -3-(4'-hydroxy-2'-methylphenyl)-anthrachinon,

1,5-Dihydroxy-4,8-diamino-2- oder -3-(4'-hydroxyphenyl)-6- oder -7-bromanthrachinon und

1,5-Dihydroxy-4,8-diamino-2- oder -3-(4'-hydroxy-3'- oder 2'-bromphenyl)-anthrachinon.

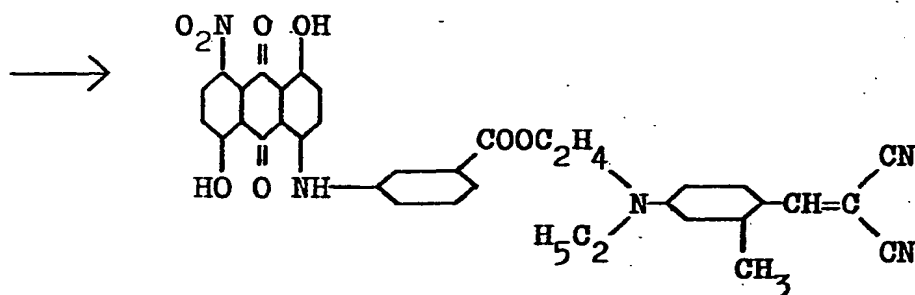
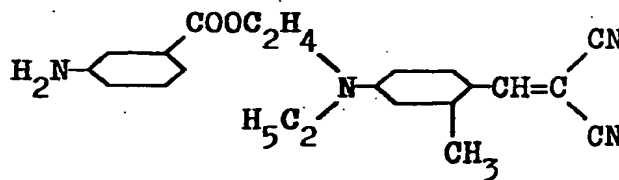
Vorzugsweise geht man von Anthrachinonderivaten aus, die Aminogruppen, vorzugsweise nur eine Aminogruppe, als reaktionsfähige Gruppe enthalten.

Die Umsetzung sei durch die folgenden typischen Reaktionsabläufen illustriert:

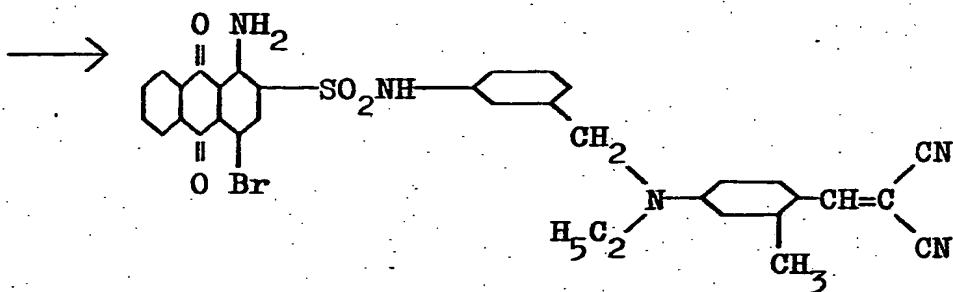
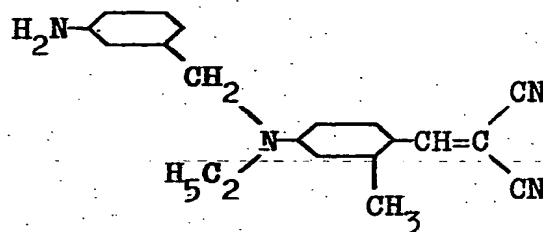
009811/1479

Best Available Copy

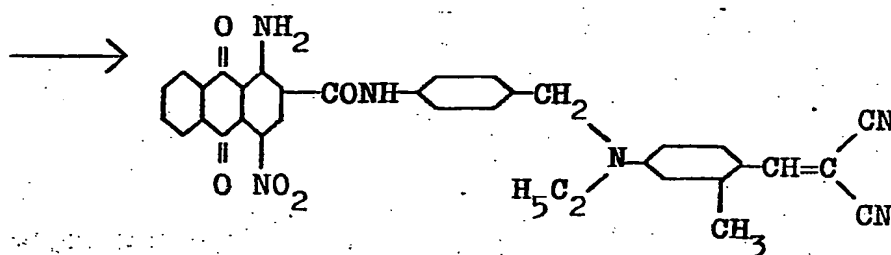
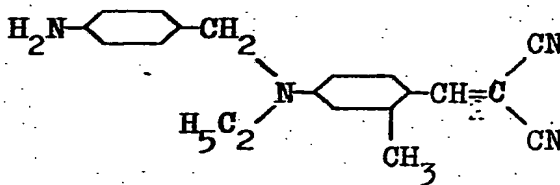
1,5-Dihydroxy-4,8-dinitro-anthrachinon +



1-Amino-4-brom-anthrachinon 2-sulfochlorid +



1-Amino-2-chlorcarbonyl-4-nitroanthrachinon +

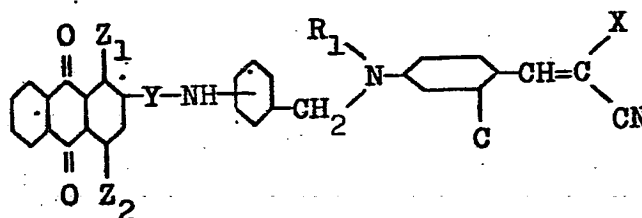


009811/1479

Best Available Copy

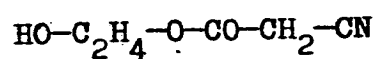
ORIGINAL INSPECTED

Bei den beiden zuletzt genannten Umsetzungen entstehen Farbstoffe der allgemeinen Formel

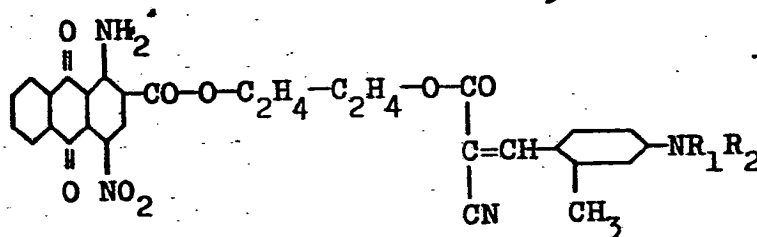
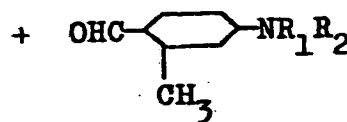
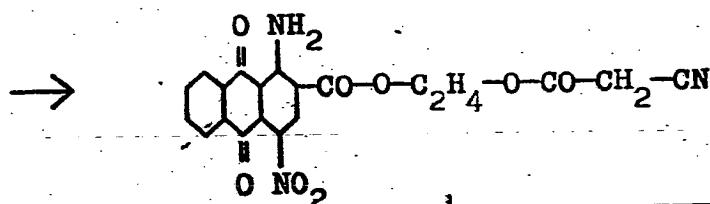


wobei  $Z_1$ ,  $Z_2$ , Y,  $R_1$ , c und X das gleiche wie oben bedeuten.

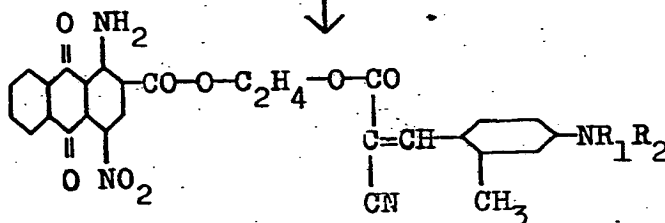
1-Amino-2-chlorcarbonyl-  
4-nitroanthrachinon



+



Reduktion



worin  $R_1$  und  $R_2$  das gleiche wie oben bedeutet.

009811/1479

ORIGINAL INSPECTED

Best Available Copy

Die Umsetzung wird in der Regel in organischen Lösungsmitteln, wie Tetrahydrofuran, Dimethylglycoläther, Dioxan, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Dimethylformamid, Sulfolan, oder in säurebindenden organischen Medien, wie Pyridin, durchgeführt.

Acylierung mit faserreaktiven Acylierungsmitteln.

Die erfindungsgemäss hergestellten anthrachinoiden Farbstoffe, welche mindestens einen Rest eines Styrylfarbstoffes enthalten, können anschliessend, wenn sie acylierbare Gruppen, insbesondere acylierbare Aminogruppen, enthalten, mit faserreaktiven Acylierungsmitteln umgesetzt werden.

Durch Umsetzung mit den entsprechenden Halogeniden oder gegebenenfalls Anhydriden, erhält man in Wasser schwer oder unlösliche Farbstoffe, die im Molekül mindestens eine faserreaktive Gruppe enthalten, wie s-Triazinylreste, die am Triazinring 1 oder 2 Chlor- oder Bromatome tragen, Pyrimidylreste, die 1 oder 2 Chloratome bzw. 1 oder 2 Arylsulfonyl- oder Alkylsulfonylgruppen am Pyrimidinring tragen, Mono- oder Bis-( $\gamma$ -Halogen- $\beta$ -hydroxypropyl)-aminogruppen,  $\beta$ -Halogenäthylsulfamylreste,  $\beta$ -Halogenäthoxygruppen,  $\beta$ -Halogenäthylmercaptogruppen,  $\gamma$ -Halogen- $\beta$ -hydroxy-propylsulfamylreste, Chloracetylaminogruppen, Vinylsulfonylgruppen, 2,3-Epoxypropylgruppen oder sonstige, vorzugsweise von wasserlöslichmachenden Gruppen freie faserreaktive Reste.

009811/1479

Best Available Copy

### III Verwendung.

Die vorstehend beschriebenen Farbstoffe enthalten keine sauren wasserlöslichmachenden Gruppen, insbesondere keine Sulfonsäuregruppen und sind daher in Wasser schwer- oder unlöslich.

Die wasserunlöslichen Farbstoffe, ihre Gemische untereinander und ihre Gemische mit anderen Farbstoffen, eignen sich ausgezeichnet, insbesondere nach Ueberführen in eine feinverteilte Form, z.B. durch Vermahlen, Verpasten, Umfällen etc., zum Färben und Bedrucken von synthetischen Fasern, wie beispielsweise Acryl- oder Acrylnitrilfasern, Polyacrylnitrilfasern und Mischpolymeren aus Acrylnitril und anderen Vinylverbindungen, wie Acrylestern, Acrylamiden, Vinylpyridin, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid, Mischpolymeren aus Dicyanäthylen und Vinylacetat, sowie aus Acrylnitril-Blockmischpolymeren, Fasern aus Polyurethanen, Polyolefinen, Cellulosetri- und 2 1/2-acetat, Polyamiden, wie Nylon 6, Nylon 6,6 oder Nylon 12, und insbesondere Fasern aus aromatischen Polyestern, wie solche aus Terephthalsäure und Aethylenglykol oder 1,4-Dimethylolcyclohexan, und Mischpolymeren aus Terephthal- und Isophthalsäure und Aethylenglykol.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von synthetischen Fasern, insbesondere von Polyesterfasern, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man von Sulfgruppen freie anthrachinoide Farbstoffe, welche mindestens einen Rest eines Styrylfarbstoffes

009811/1479

Best Available Copy

enthalten, ihre Gemische untereinander und ihre Gemische mit anderen Farbstoffen verwendet.

Zum Färben verwendet man die wasserunlöslichen Farbstoffe zwecksmässig in feinverteilter Form und färbt unter Zusatz von Dispergiermitteln, wie Sulfitcelluloseablauge oder synthetischen Waschmitteln, oder einer Kombination verschiedener Netz- und Dispergiermittel. In der Regel ist es zweckmässig, die zu verwendenden Farbstoffe vor dem Färben in ein Färbepräparat überzuführen, das ein Dispergiermittel und feinverteilter Farbstoff in solcher Form enthält, dass beim Verdünnen der Farbstoffpräparate mit Wasser eine feine Dispersion entsteht. Solche Farbstoffpräparate können in bekannter Weise, z.B. durch Vermahlen des Farbstoffes in trockener oder nasser Form mit oder ohne Zusatz von Dispergiermitteln beim Mahlvorgang, erhalten werden. Man kann die oben genannten synthetischen Fasern auch in organischen Lösungsmitteln färben, die den Farbstoff gelöst enthalten.

Zur Erreichung starker Färbungen auf Polyäthylenterephthalatfasern erweist es sich als zweckmässig, dem Färbebad ein Quellmittel zuzugeben, oder aber den Färbeprozess unter Druck bei Temperaturen über 100°C, beispielsweise bei 120°C, durchzuführen. Als Quellmittel eignen sich aromatische Carbonsäuren, beispielsweise Benzoesäure oder Salicylsäure, Phenole, wie beispielsweise o- oder p-Oxydiphenyl-, Salicylsäuremethylester, aromatische Halogenverbindungen wie beispielsweise Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol oder Trichlorbenzol, Phenyl-

009811/1479

BEST AVAILABLE COPY

methylocarbinol oder Diphenyl. Bei den Färbungen unter Druck erweist es sich als vorteilhaft, das Färbebad schwach sauer zu stellen, beispielsweise durch Zusatz einer schwachen Säure, z.B. Essigsäure.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Farbstoffe erweisen sich als besonders geeignet zum Färben nach dem sog. Thermofixierverfahren, wonach das zu färbende Gewebe mit einer wässerigen Dispersion des Farbstoffes, welche zweckmässig 1 bis 50% Harnstoff und ein Verdickungsmittel, insbesondere Natriumalginat, enthält, vorzugsweise bei Temperaturen von höchstens 60°C imprägniert und wie üblich abgequetscht wird.

Zur Fixierung des Farbstoffes wird das so imprägnierte Gewebe, zweckmässig nach vorheriger Trocknung, z.B. in einem warmen Luftstrom, auf Temperaturen von über 100°C, beispielsweise zwischen 180 bis 210°C, erhitzt.

Von besonderem Interesse ist das eben erwähnte Thermofixierverfahren zum Färben von Mischgeweben aus Polyesterfasern und Cellulosefasern, insbesondere Baumwolle. In diesem Falle enthält die Klotzflüssigkeit neben dem erfindungsgemäss zu verwendenden nicht quaternisierten wasserunlöslichen Farbstoff noch zum Färben von Baumwolle geeignete Farbstoffe, oder insbesondere sog. Reaktivfarbstoffe, d.h. Farbstoffe, die auf der Cellulosefaser unter Bildung einer chemischen Bindung fixierbar sind, also beispielsweise Farbstoffe, enthaltend einen Chlor-triazin- oder Chlordiazinrest. Im letzteren Fall erweist es sich als zweckmässig, der Foulardierlösung ein säurebindendes Mittel,

009811/1479

ORIGINAL INSPECTED

Best Available Copy



beispielsweise ein Alkalicarbonat oder Alkaliphosphat, Alkaliborat oder -perborat bzw. deren Mischungen zuzugeben. Bei Verwendung von Küpenfarbstoffen ist eine Behandlung des foulardierten Gewebes nach der Hitzebehandlung mit einer wässrig alkalischen Lösung eines in der Küpenfärberei üblichen Reduktionsmittels nötig.

Die gemäss vorliegendem Verfahren auf Polyesterfasern erhaltenen Färbungen werden zweckmässig einer Nachbehandlung unterworfen, beispielsweise durch Erhitzen mit einer wässrigen Lösung eines ionenfreien Waschmittels.

Anstatt durch Imprägnieren können gemäss vorliegendem Verfahren die angegebenen Farbstoffe auch durch Bedrucken aufgebracht werden. Zu diesem Zweck verwendet man z.B. eine Druckfarbe, die neben den in der Druckerei üblichen Hilfsmitteln, wie Netz- und Verdickungsmitteln, den feindispersierten Farbstoff gegebenenfalls im Gemisch mit einem der oben erwähnten Baumwollfarbstoffe, gegebenenfalls in Anwesenheit von Harnstoff und/oder eines säurebindenden Mittels enthält.

Das Färben oder Bedrucken kann weiterhin auch in organischer Flotte durchgeführt werden, z.B. in einem Gemisch von Perchloräthylen und soviel Dimethylacetamid, dass sich der Farbstoff in der Färbeflotte löst.

Man kann die neuen Farbstoffe auch zur Spinnfärbung von Polyamiden, Polyestern und Polyolefinen verwenden. Das zu färbende Polymere wird zweckmässig in Form von Pulver, Körnern oder

009811/1479

Best Available Copy

Schnittzeln, als fertige Spinnlösung oder im geschmolzenen Zustand mit dem Farbstoff vermischt, welcher im trockenen Zustand oder in Form einer Dispersion oder Lösung in einem gegebenenfalls flüchtigen Lösungsmittel eingebracht wird.

Die neuen Farbstoffe eignen sich ferner auch für die Massefärbung von Polymerisationsprodukten von Acrylnitril, von Polyolefinen, wie auch anderen plastischen Massen, ferner für die Färbung von Oelfarben und Lacken. Es kann auch das oben erwähnte Thermofixierverfahren Anwendung finden.

Die neuen Farbstoffe stellen zum Teil auch wertvolle Pigmente dar, welche für die verschiedensten Pigmentapplikationen verwendet werden können, z.B. in feinverteilter Form zum Färben von Kunstseide und Viskose oder Celluloseäthern und -estern, zur Herstellung von Tinten, insbesondere von Kugelschreibertinten, sowie zur Herstellung von gefärbten Lacken oder Lackbildnern, Lösungen und Produkten aus Acetylcellulose, Nitrocellulose, natürlichen Harzen oder Kunstharzen, wie Polymerisationsharzen oder Kondensationsharzen, z.B. Aminoplasten, Alkydharzen, Phenoplasten, Polyolefinen, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyäthylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharzen.

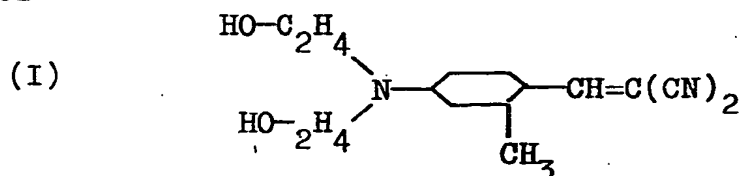
In den nachfolgenden Beispielen bedeuten die Teile, sofern nichts anderes angegeben wird, Gewichtsteile, die Prozente Gewichtsprozente, und die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

009811/1479

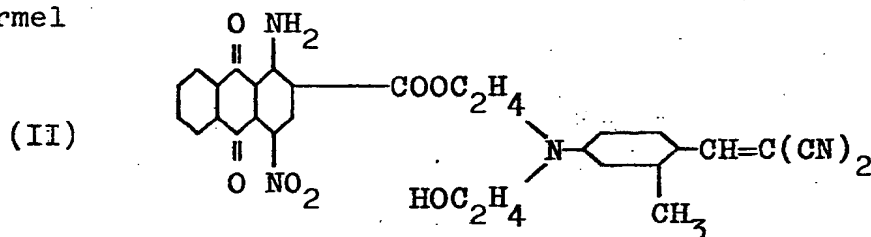
Best Available Copy

Beispiel 1.

16,5 Teile 1-Amino-4-nitroanthrachinon-2-carbonsäure-chlorid werden mit 13,5 Teilen eines Styrylfarbstoffes der Formel



in Chlorbenzol 16 Stunden in einem auf 140° erhitzten Oelbad gerührt. Das erkaltete Gemisch wird auf dem Saugfilter filtriert und mit Chlorbenzol gewaschen. Der Rückstand wird in Methanol warm aufgeschlämmt, wiederum auf dem Saugfilter filtriert und mit Methanol gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Nach dem Trocknen erhält man ein Produkt der Formel

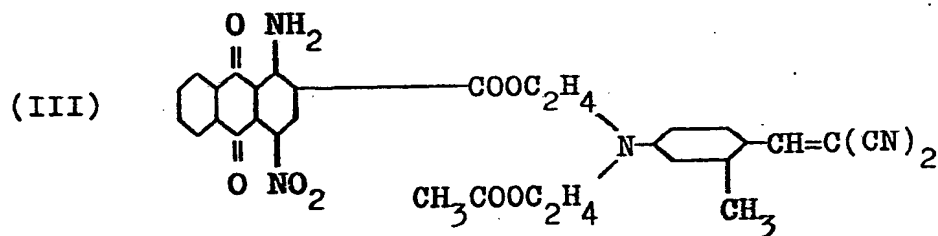


Dieser Farbstoff färbt Polyesterfasern in gelben Tönen.

11,3 Teile des Farbstoffes der Formel (II) werden mit 40 Teilen Acetanhydrid 2 Stunden in einem auf 140 - 150° erhitzten Oelbad gerührt, auf Eis gegossen und nach etwa einstündigem Stehen auf dem Saugfilter abgenutscht, mit Wasser gründlich gewaschen und getrocknet. Man erhält in fast quantitativer Ausbeute den Farbstoff der Formel

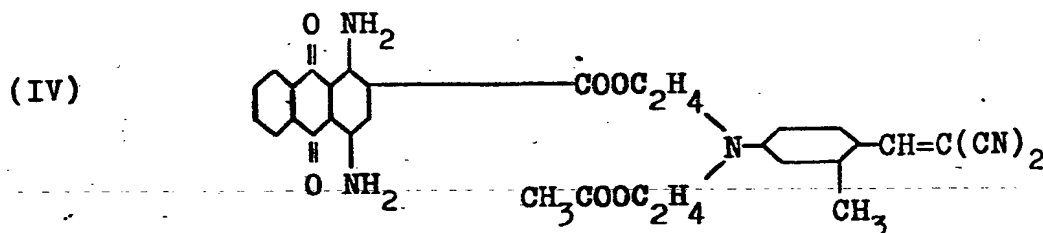
009811/1479

Best Available Copy



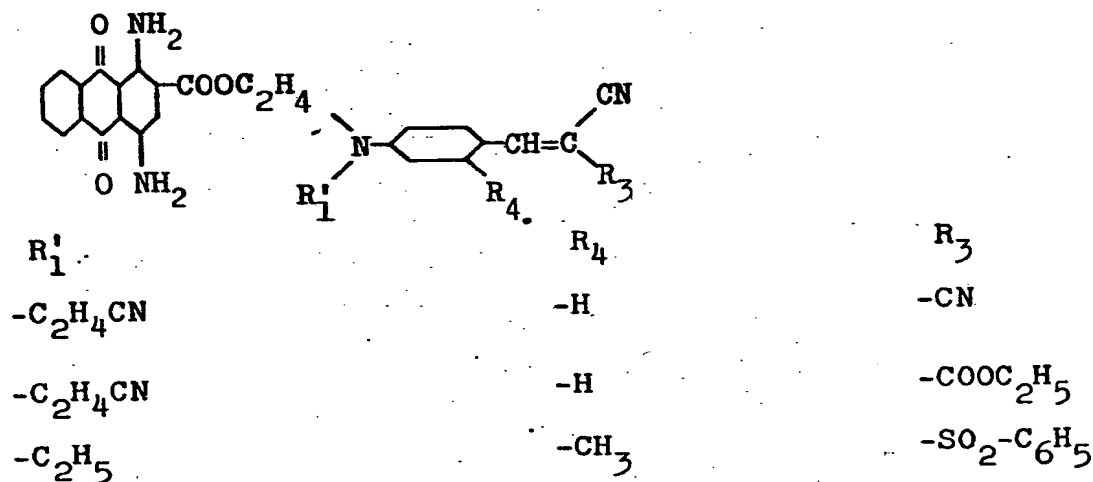
welcher Polyesterfasern in gelben Tönen färbt.

Die katalytische Hydrierung des Farbstoffes der Formel (III) in Dimethylformat in Gegenwart von Raney-Nickel führt nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoffgas in fast theoretischer Ausbeute zum Farbstoff der Formel



welcher Polyesterfasern in lebhaften Grüntönen mit guten Echtheiten färbt.

Auf analoge Weise erhält man die Farbstoffe der Formel



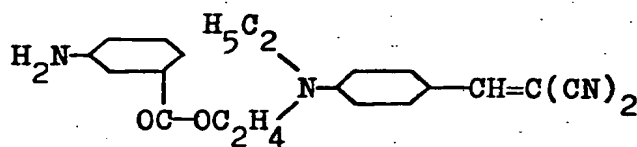
009811/1479

Best Available Copy

-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CN
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-Cl	-CN
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-CONH <sub>2</sub>
-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	-H	-CN
-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	-CH <sub>3</sub>	-CN
-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CN
-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CN
-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl(-p)	-CH <sub>3</sub>	
-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CN
-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CN
-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-CO-NH-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CN

Beispiel 2.

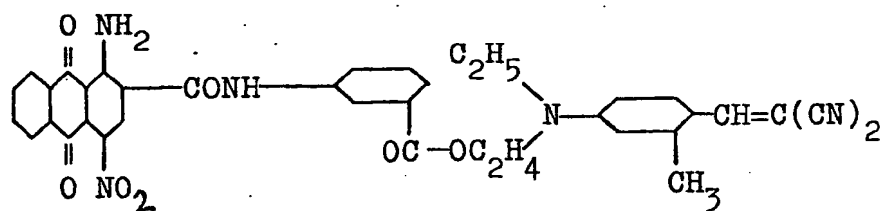
3,3 Teile 1-Amino-4-nitro-anthrachinon-2-carbonsäurechlorid und 3,74 Teile eines Styrylfarbstoffes der Formel



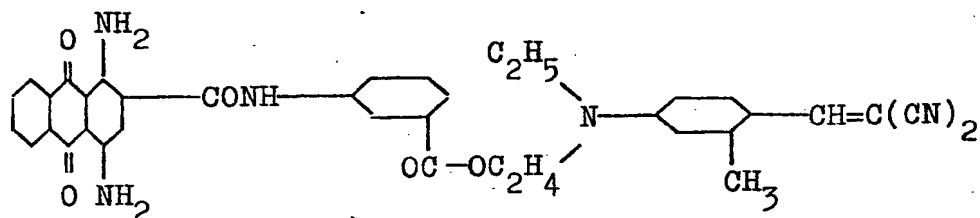
werden in Chlorbenzol in einem auf 140° geheizten Ölbad 16 Stunden gerührt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird auf dem Saugfilter abgenutscht und erst mit Chlorbenzol und anschliessend mit Methanol gewaschen und getrocknet. 6 Teile des erhaltenen Farbstoffes der Formel

009811/1479

Best Available Copy



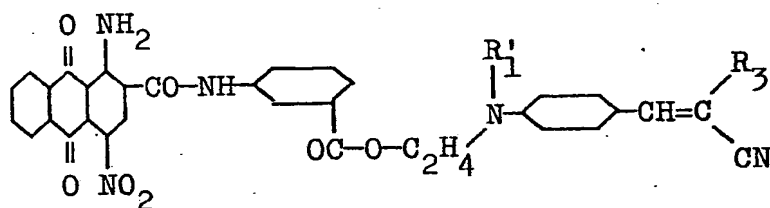
welcher Polyesterfasern in gelben Tönen färbt, werden in 50 Teilen Dimethylformamid in Gegenwart von Raney-Nickel katalytisch hydriert, bis die theoretisch benötigte Menge von Wasserstoff aufgenommen ist. Der erhaltene Farbstoff der Formel



färbt Polyesterfasern in grünen Tönen mit guten Echtheiten.

Auf analogen Weise erhält man die Farbstoffe der

Formel



R<sub>1</sub>

-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CN

-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CN

-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

R<sub>4</sub>

-H

-H

-CH<sub>3</sub>

R<sub>3</sub>

-CN

-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

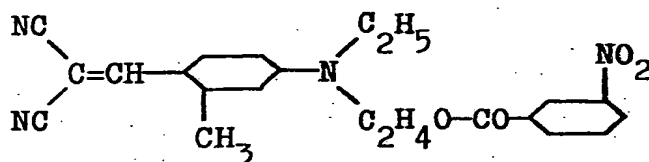
009811/1479

Best Available Copy

$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CN}$
$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{Cl}$	$-\text{CN}$
$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{OCH}_3$	$-\text{CONH}_2$
$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$	$-\text{H}$	$-\text{CN}$
$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{CN}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CN}$
$-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CN}$
$-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CN}$
$-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}(-p)$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CN}$
$-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CN}$
$-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CN}$
$-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CN}$

### Herstellung des Styrylfarbstoffes.

4 Teile des Produktes der Formel

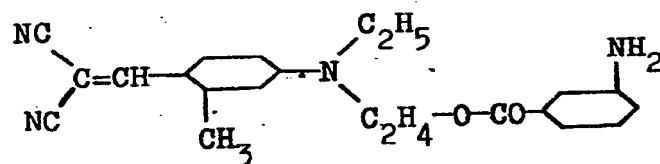


(hergestellt durch Acylierung der  $\beta$ -Hydroxyäthyl-Verbindung mit m-Nitrobenzoylchlorid) werden in Acetonitril mit einem Katalysator von 10% Palladium auf Kohle hydriert, bis die zur Reduktion der Nitrogruppe benötigte Menge Wasserstoff aufgenommen worden ist. Im Dünnschichtchromatogramm ist kein Ausgangsmaterial mehr sichtbar. Das Acetonitril wird abdestilliert.

009811/1479

Best Available Copy

und der Rückstand aufgearbeitet. Man erhält den Farbstoff der Formel

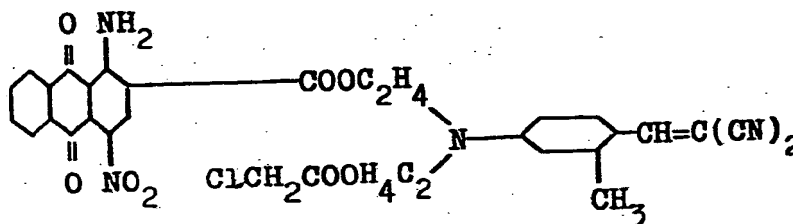


Auf analoge Weise erhält man die p- und o-Aminobenzoylester. Die Styrylfarbstoffe, in denen die N-Aethylgruppe durch eine substituierte Alkylgruppe ersetzt ist, erhält man durch die Verwendung entsprechend modifizierter Ausgangsverbindungen.

### Beispiel 3.

5,65 Teile des in Beispiel 1 erwähnten Produktes der Formel (II) werden mit 2,26 Teilen Chloracetylchlorid in Nitrobenzol 20 Std. bei 90 bis 95° gerührt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet.

Man erhält ein Produkt der Formel



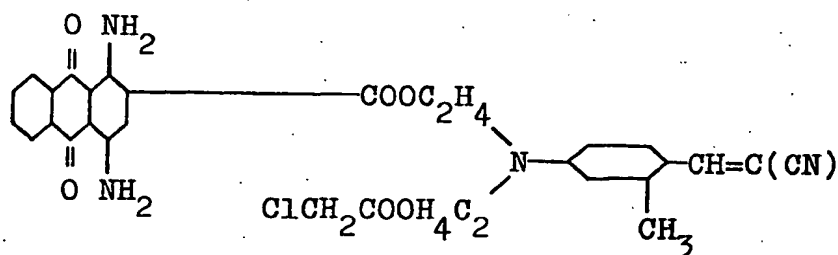
welches Polyesterfasern in gelben Tönen färbt.

Durch katalytische Hydrierung von 1,9 Teilen dieses Produktes in 25 Teilen Dimethylformamid mit Raney-Nickel bis zur Aufnahme der theoretischen Menge Wasserstoffgas, erhält man in fast quantitativer Ausbeute einen Farbstoff der Formel

009811/1479

Best Available Copy

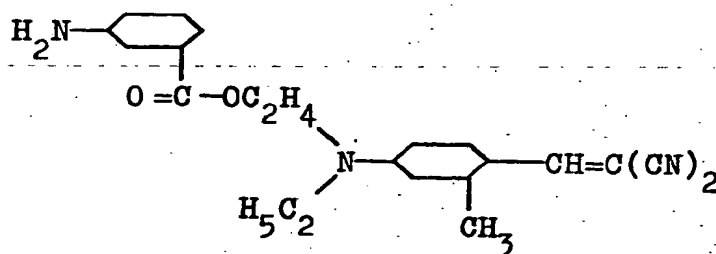




Er färbt Polyester- und Nylonfasern in lebhaften Grüntönen mit guten Echtheiten.

Beispiel 4.

3,5 Teile 1,5-Dihydroxy-4,8-dinitroanthrachinon werden mit 7,5 Teilen eines Styrylfarbstoffes der Formel

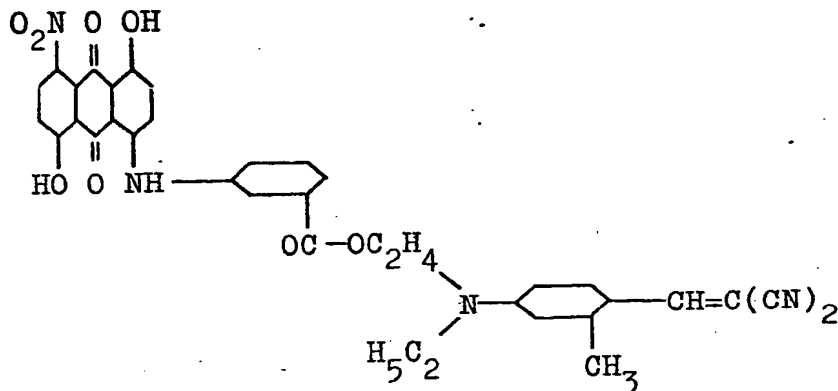


im Nitrobenzol mit einer katalytischen Menge Kupfer-(I)-chlorid 20 Std. in einem Bad bei 180° gerührt. Nach dem Erkalten wird die Mischung in Methanol gegossen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und der Filtrerrückstand wird nochmals in Methanol aufgekocht, abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet.

Man erhält einen Farbstoff der Formel

009811/1479

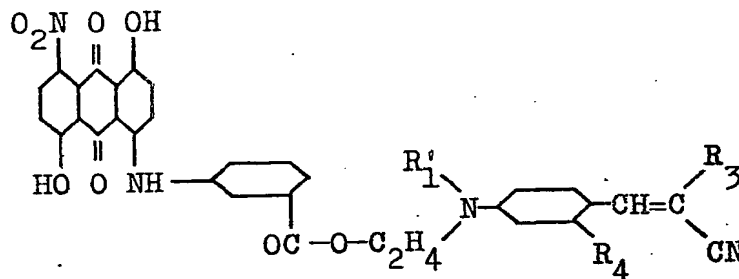
Best Available Copy



welcher Polyesterfasern in grünen Tönen färbt.

Reduziert man diesen Farbstoff katalytisch mit Raney-Nickel in Dimethylformamid bis zur Aufnahme der theoretischen Menge Wasserstoff, so wird die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert, und man erhält ebenfalls einen Farbstoff, der Polyesterfasern in brillanten grünen Tönen färbt.

Auf analoge Weise erhält man die Farbstoffe der Formel



$R_1$   
-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CN

-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CN

-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

$R_4$   
-H

-H

-CH<sub>3</sub>

-CH<sub>3</sub>

$R_3$   
-CN

-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

-CN

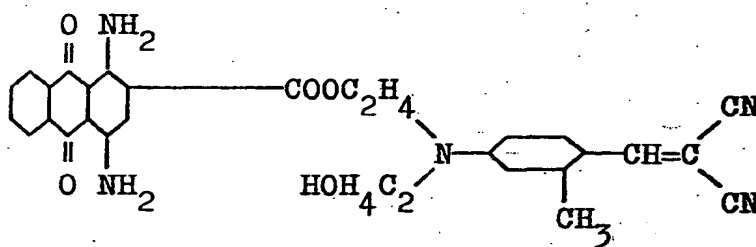
009811/1479

Best Available Copy

$-C_2H_5$	$-Cl$	$-CN$
$-C_2H_5$	$-OCH_3$	$-CONH_2$
$-C_2H_4OC_2H_4CN$	$-CH_3$	$-CN$
$-C_2H_4-C_6H_5$	$-CH_3$	$-CN$
$-C_2H_4OCH_3$	$-H$	$-CN$
$-C_2H_4-O-CO-C_5H_6$	$-CH_3$	$-CN$
$-C_2H_4-O-CO-C_2H_5$	$-CH_3$	$-CN$
$-C_2H_4-O-CO-O-C_2H_5$	$-CH_3$	$-CN$
$-C_2H_4-O-CO-NH-C_4H_9$	$-CH_3$	$-CN$

Beispiel 5.

Durch Katalytische Reduktion des in Beispiel 1 genannten Produktes der Formel (II) in Dimethylformamid mit Raney-Nickel erhält man den Farbstoff der Formel



der Polyestermaterialien in brillanten Grüntönen von ausgezeichneten Echtheitseigenschaften färbt.

1 Teil des erhaltenen Farbstoffes wird mit 2 Teilen einer 50%igen wässrigen Lösung des Natriumsalzes der Dinaphthylmethandisulfonsäure nass vermahlen und getrocknet.

009811/1479

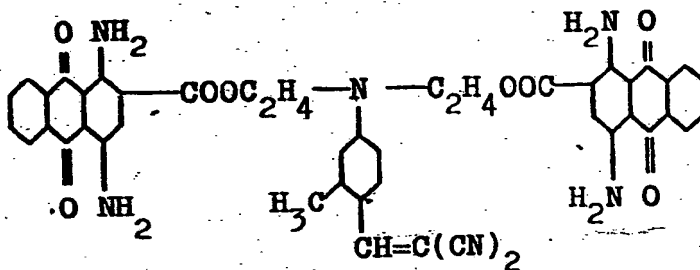
Best Available Copy

Dieses Farbstoffpräparat wird mit 40 Teilen einer 10%igen wässerigen Lösung des Natriumsalzes der N-Benzyl- $\mu$ -heptadecyl-benzimidazoldisulfonsäure verrührt und 4 Teile einer 40%igen Essigsäurelösung zugegeben. Durch Verdünnen mit Wasser wird daraus ein Färbebad von 4000 Teilen bereitet.

In dieses Bad geht man bei 50° mit 100 Teilen eines gereinigten Polyesterfaserstoffes ein, steigert die Temperatur innert einer halben Stunde auf 120 bis 130° und färbt eine Stunde in geschlossenem Gefäss bei dieser Temperatur. Anschliessend wird gut gespült. Man erhält eine brillante grüne Färbung von vorzüglicher Licht- und Sublimierechtheit.

#### Beispiel 6.

Setzt man analog den Angaben des Beispiels 1 33 Teile 1-Amino-4-nitro-anthrachinon-2-carbonsäurechlorid mit 13,5 Teilen des in Beispiel 1 genannten Styrylfarbstoffes der Formel (I) um und reduziert anschliessend katalytisch, so erhält man den Farbstoff der Formel



welcher Polyesterfasern ebenfalls in echten Grüntönen färbt.

20 Teile des Farbstoffes werden mit 140 Teilen Wasser, welches 40 Teile dinaphthylmethandisulfonsaures Natrium ent-

009811/1479

ORIGINAL INSPECTED

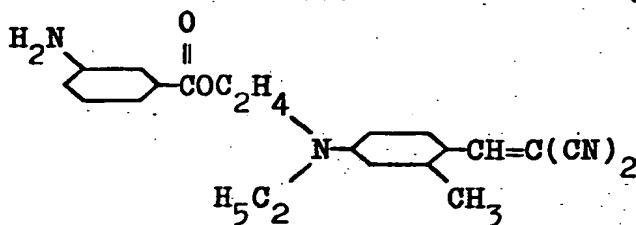
Best Available Copy

hält, vermahlen.

Man bereitet eine Foulardierflotte aus 200 Teilen des obigen Farbstoffpräparates, 100 Teilen Carbomethylcellulose (4%ige wässrige Lösung) und 700 Teilen Wasser, indem man das oben beschriebene Farbstoffpräparat mittels eines Schnellrührers in die vorverdünnte Verdickung einrührt und die Mischung anschliessend mit 80%iger Essigsäure auf einen  $p_H$ -Wert von 6 einstellt. In dieser Flotte wird ein Gewebe aus Polyesterfasern bei  $30^\circ$  und mit einem Abquetscheffekt von 60% foulardiert und anschliessend bei  $70$  bis  $80^\circ$  getrocknet. Das Gewebe wird dann auf dem Spanndrahmen während 60 Sek. auf  $210^\circ$  erhitzt und anschliessend heiss gewaschen und gut mit kaltem Wasser nachgespült. Man erhält ein Gewebe, welches grün mit guten Echtheiten gefärbt ist.

#### Beispiel 7.

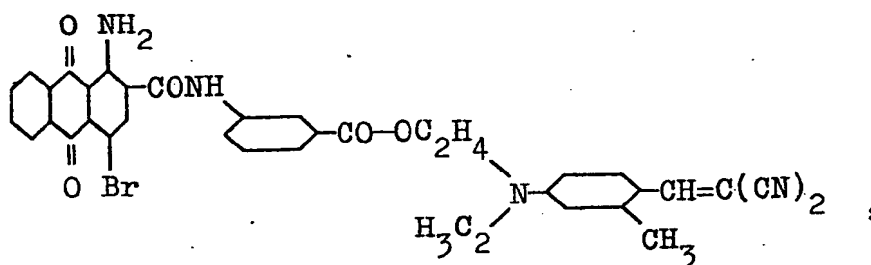
7,2 Teile 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-carbonsäurechlorid werden mit 7,5 Teilen des Styrylfarbstoffes der Formel



in 50 Vol.-Teilen Chlorbenzol 16 h am Rückfluss gerührt, abgekühlt, Rückstand abfiltriert, mit Benzol gewaschen. Nach dem Trocknen bleiben 12,2 Teile des Farbstoffs der Formel

009811/1479

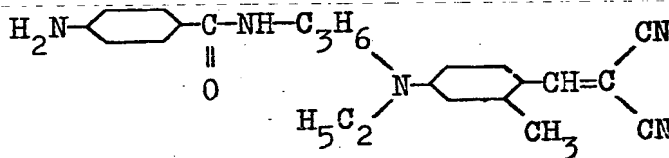
Best Available Copy



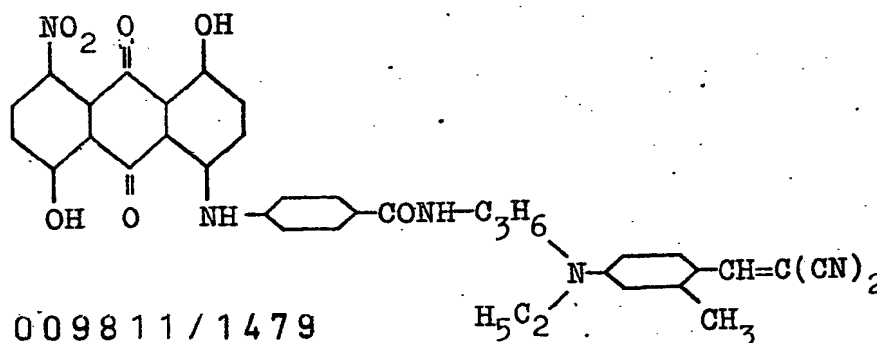
welcher Polyesterfasern in kräftigen, brillanten Orangetönen färbt.

### Beispiel 8.

3,5 Teile 1,5-Dihydroxy-4,8-dinitroanthrachinon werden mit 8 Teilen des Styrylfarbstoffs der Formel



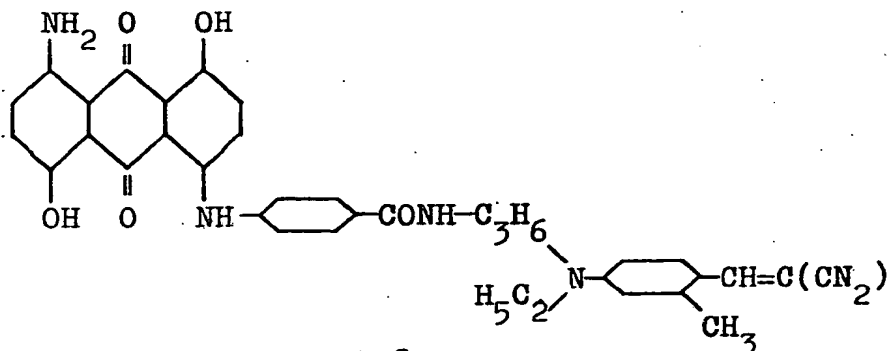
in Nitrobenzol mit katalytischen Mengen Kupfer (I)-chlorid 24 Stunden im Ölbad bei 180° gerührt, abgekühlt, in Methanol gerührt, abgesaugt. Der Rückstand wird in Methanol aufgekocht und warm filtriert, mit Methanol gewaschen, getrocknet. Man erhält einen grünen Farbstoff der Formel



009811/1479

Best Available Copy

Durch Reduktion mit Raney-Nickel in Dimethylformamid bis zur Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoffgas erhält man einen grünen Farbstoff der Formel



Anstatt 1,5-Dihydroxy-4,8-dinitroanthrachinon kann auch 1,8-Dihydroxy-4,5-dinitroanthrachinon oder eine Mischung dieser beiden Anthrachinonderivate eingesetzt werden, wodurch man auf die analoge Weise zu grünen Farbstoffen gelangt. Der eingesetzte Styrylfarbstoff ist auf die folgende Weise zugänglich: Reduktion von N-Cyanäthyl-N-Aethyl-m-toluidin in flüssigem Ammoniak unter Druck zum N-γ-Aminopropyl-N-aethyl-m-toluidin, Umsetzen der Aminogruppe mit p-Nitro-benzoylchlorid, Formylierung nach Vilsmeier zum Aldehyd, Kondensation des Aldehyds mit Malodinitril und Reduktion der Nitrogruppe mit Wasserstoffgas in Gegenwart von Raney-Nickel in Dimethylformamid.

009811/1479

Best Available Copy

Patentansprüche.

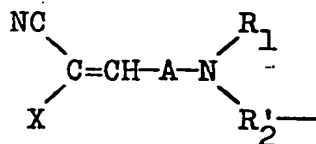
1. Farbstoffe der Anthrachinonreihe, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Rest eines Styrylfarbstoffes enthalten.
2. Farbstoffe der Anthrachinonreihe gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie von wasserlöslichmachenden Sulfonsäuregruppe frei sind.
3. Anthrachinoide Farbstoffe gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie von wasserlöslichmachenden Gruppen frei sind.
4. Anthrachinoide Farbstoffe gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus mindestens einem Rest eines anthrachinoiden Dispersionsfarbstoffes und mindestens einen Rest eines Dispersionsfarbstoffes der Styrylreihe zusammengesetzt sind.
5. Anthrachinoide Farbstoffe gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass einer der Reste der Dispersionsfarbstoffe einen faserreaktiven Rest enthält.
6. Anthrachinoide Farbstoffe gemäss den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Styrylrest der Formel

009811/1479

Best Available Copy

ORIGINAL INSPECTED

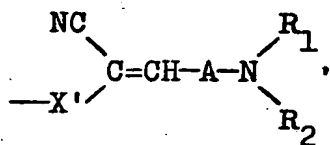




enthalten,

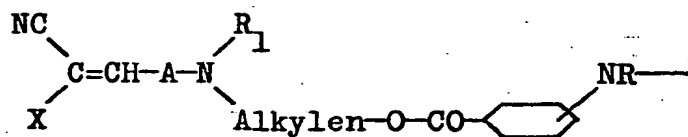
worin  $\text{R}_1$  einen Alkylrest,  $\text{R}_2$  einen Alkylenrest, A einen Aryl-  
enrest und X einen negativen Substituenten bedeuten.

7. Anthrachinoide Farbstoffe gemäss den Ansprüchen 1  
bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Rest der Formel



aufweisen, worin A ein Arylenrest,  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  jeweils Alkyl-  
gruppen bedeuten und  $\text{X}'$  ein durch eine  $-\text{SO}_2-$  oder  $-\text{CO}-$ Brücke  
mit dem Rest des Styrylfarbstoffes verbundener Rest ist.

8. Anthrachinoide Farbstoffe gemäss Anspruch 6, dadurch  
gekennzeichnet, dass sie einen Styrylrest der Formel



enthalten, worin R ein Wasserstoffatom oder eine niedere  
Alkylgruppe mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}_1$ , X und A  
das gleiche wie in Anspruch 7 bedeuten.

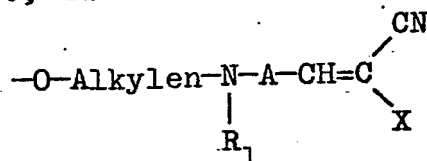
9. Anthrachinoide Farbstoffe gemäss Anspruch 6, dadurch

009811/1479

Best Available Copy

ORIGINAL INSPECTED

gekennzeichnet, dass sie einen Styrylrest der Formel



enthalten, worin  $R_1$ , X und A das gleiche wie in Anspruch 6 bedeuten.

10. Anthrachinoide Farbstoffe gemäss den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Styrylfarbstoff in  $\alpha$ -Stellung mit dem Anthrachinonrest verknüpft ist.

11. Anthrachinoide Farbstoffe gemäss den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Styrylfarbstoff in  $\beta$ -Stellung mit dem Anthrachinonrest verknüpft ist.

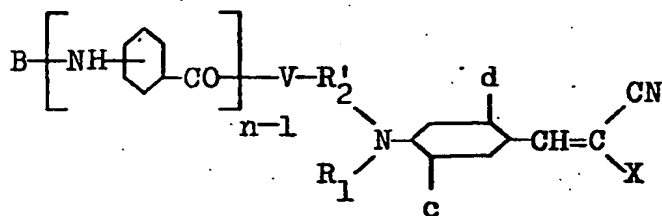
12. Anthrachinoide Farbstoffe gemäss den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der anthrachinoide Rest mindestens 4 Ringe aufweist.

13. Anthrachinoide Farbstoffe gemäss den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie entweder zwei Anthrachinonreste oder 2 Styrylreste enthalten.

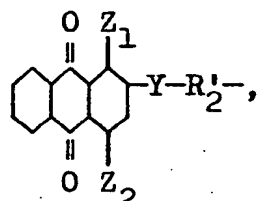
14. Anthrachinoide Farbstoffe gemäss Anspruch 6, gekennzeichnet durch die Formel

009811/1479

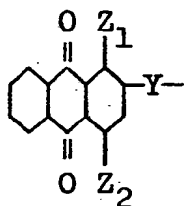
Best Available Copy



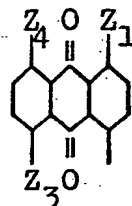
worin V eine Oxy- oder Iminogruppe,  $R_1$  eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe oder einen Rest der Formel



$R'_2$  eine gegebenenfalls substituierte Alkylengruppe, Y eine  $-SO_2-$  oder vorzugsweise eine  $-CO-$ Gruppe,  $n=1$  oder 2, c und d je ein Wasserstoff- oder Chloratom, eine Methyl-, Aethyl-, Methoxy-, Aethoxy-, Phenylthio- oder Phenoxygruppe, X eine Carbalkoxygruppe, eine Carbonamidogruppe, eine Arylsulfonyl oder eine Cyangruppe, B einen Rest der Formeln



oder



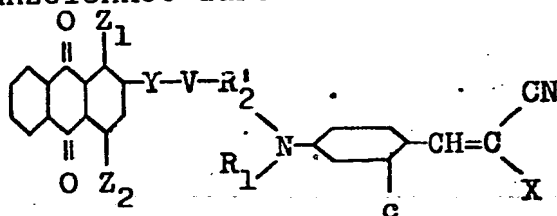
$Z_1$  eine gegebenenfalls alkylierte Amino- oder eine Hydroxylgruppe,  $Z_2$  eine gegebenenfalls alkylierte Amino- oder eine Nitrogruppe oder ein Bromatom,  $Z_3$  und  $Z_4$  je eine Nitro- oder Hydroxygruppe oder eine gegebenenfalls alkylierte Aminogruppe bedeuten.

009811/1479

ORIGINAL INSPECTED

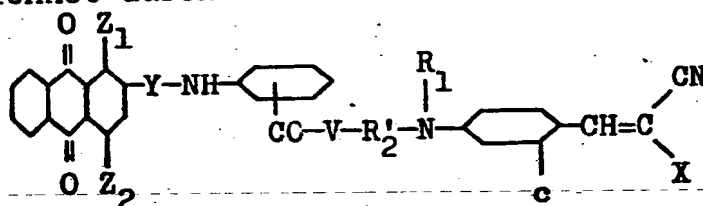
Best Available Copy

15. Anthrachinoide Farbstoffe gemäss Anspruch 14, gekennzeichnet durch die Formel



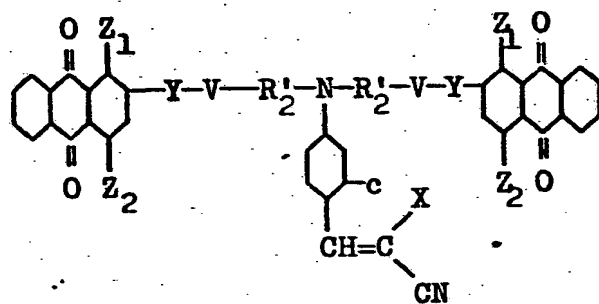
worin Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Y, V, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, c und X das gleiche wie in Anspruch 14 bedeuten.

16. Anthrachinoide Farbstoffe gemäss Anspruch 14, gekennzeichnet durch die Formel



worin Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Y, V, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, c und X das gleiche wie in Anspruch 14 bedeuten.

17. Anthrachinoide Farbstoffe gemäss Anspruch 14, gekennzeichnet durch die Formel



worin Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Y, V, R<sub>2</sub>, c und X das gleiche wie in Anspruch 14 bedeuten.

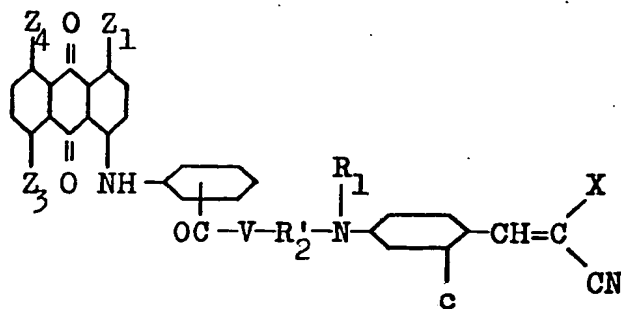
18. Anthrachinoide Farbstoffe gemäss Anspruch 14, ge-

009811/1479

ORIGINAL INSPECTED

Best Available Copy

kennzeichnet durch die Formeln



worin  $Z_1$ ,  $Z_3$ ,  $Z_4$ ,  $V$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  c und X das gleiche wie in Anspruch 14 bedeuten.

19. Anthrachinoide Farbstoffe gemäss Ansprüchen 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass Y ein Carbonylrest und V ein Sauerstoffatom ist.

20. Anthrachinoide Farbstoffe gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass V ein Sauerstoffatom ist.

21. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Anthrachinonreihe, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen anthrachinoiden Farbstoff mit mindestens einem Styrylfarbstoff, die jeweils reaktionsfähige Gruppe enthalten, kondensiert oder addiert, und den erhaltenen Anthrachinon-Styrylfarbstoff, gegebenenfalls mit einem faserreaktiven Acylierungsmittel acyliert.

22. Verfahren gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass beide Ausgangskomponenten Dispersionsfarbstoffe sind.

23. Verfahren gemäss den Ansprüchen 21 und 22, dadurch ge-

009811/1479

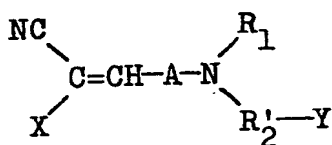
Best Available Copy

ORIGINAL INSPECTED

kennzeichnet, dass eine der Komponenten mindestens eine substituierbare Hydroxyl- oder Aminogruppe aufweist.

24. Verfahren gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Styrylkomponente eine Hydroxyl- oder Aminogruppe aufweist.

25. Verfahren gemäss Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass man von einem Styrylfarbstoff der Formel



ausgeht, worin  $\text{R}_1$  einen Alkylrest,  $\text{R}_2'$  einen Alkylrest, A einen Arylenrest, X einen negativen Substituenten und Y eine Gruppe, die eine substituierbare Hydroxy- oder Aminogruppe aufweist, bedeutet.

26. Verfahren gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass Y ein Hydroxyl- oder ein Aminobenzoyloxyrest ist.

27. Verfahren gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass man eine anthrachinoide Ausgangskomponente mit einer in  $\beta$ -Stellung befindlichen Carbonsäure- oder Sulfonsäurehalogenidgruppe verwendet.

28. Verfahren gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass man ein  $\alpha$ -Nitro-anthrachinon mit einem Amino-styrylfarbstoff umsetzt.

009811/1479

Best Available Copy

29. Verfahren zum Färben und Bedrucken von synthetischen Fasern, insbesondere von Polyester- oder Nylonfasern, gekennzeichnet durch die Verwendung der Farbstoffe gemäss den Ansprüchen 1 bis 21.

30. Das gemäss Anspruch 29 erhaltene gefärbte Material.

31. Verfahren zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material, gekennzeichnet durch die Verwendung wasserunlöslicher Farbstoffe gemäss den Ansprüchen 1 bis 21.

32. Verfahren zum Färben von synthetischen faserbildenden Polymeren, wie Polyestern, Polyolefinen oder Polyamiden in der Spinnlösung, mit Farbstoffen gemäss den Ansprüchen 1 bis 21.

33. Das gemäss den Ansprüchen 31 und 32 erhaltene gefärbte Material.

34. Verfahren zum Färben von Polyacrylfasern, gekennzeichnet durch die Verwendung quaternisierter Farbstoffe gemäss den Ansprüchen 1 bis 21.

35. Das gemäss Anspruch 34 erhaltene gefärbte Material.

Best Available Copy

009811/1479

ORIGINAL INSPECTED

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**